

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AG

(11)Publication number : 03-015175  
(43)Date of publication of application : 23.01.1991

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/60

(21)Application number : 02-137616

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1990

(72)Inventor : KURAUSU MIYURAA  
ANTONIN KURUHANETSUKU

(30)Priority

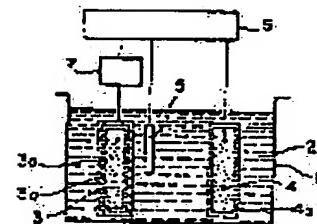
Priority number : 89 89810440 Priority date : 12.06.1989 Priority country : EP

## (54) SECONDARY BATTERY FURNISHING POLYMER ELECTRODES

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the charge and discharge property by providing one or more of ion exchange resin layers to at least an anode, laminating them together with polypyrrole layers alternatively, in a secondary battery furnishing an anode and a cathode covered with polypyrrole layers, and an electrolyte which consists of a water-insoluble solution of an alkaline metal salt.

**CONSTITUTION:** A secondary battery is composed of a container 1 which includes an electrolyte 2, and two main electrodes 3 and 4 soaked in the electrolyte 2. As the electrolyte 2, a solution of a holding salt such as propylene carbonate is used, and the electrodes 3 and 4 are composed of a collector of a metal such as a nickel sponge, graphite, or the like, and polypyrrole membranes 3a and 4a formed over the collector. Furthermore, an ion exchange resin layer 3b which consists of a resin including sulphonate radicals such as amberite or naphthionate is provided to the membrane 3b. In this case, the electrode 3 is used as a negative electrode, and the electrode 4 is used for a positive electrode. And the resin layer 3b may be used also to the electrode 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-15175

⑬ Int. Cl. 3

H 01 M 10/40  
4/60

識別記号

府内整理番号

Z

8222-5H  
8222-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリマー電極を有する二次電池

⑯ 特願 平2-137616

⑰ 出願 平2(1990)5月28日

優先権主張 ⑯ 1989年6月12日 ⑮ 欧州特許機構(E P) ⑯ 89810440.1

⑱ 発明者 クラウス・ミュラー スイス・カルージュ・ジュネーブ1227 シエミン・ジュー  
ルヴュイ6

⑲ 発明者 アントニン・クルハネツク スイス・ル・リニオン1219 アベヌー・ド・リニオン47

⑳ 出願人 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号

㉑ 代理人 弁理士 高石 橋馬

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリマー電極を有する二次電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリビロール層が被覆された集電体からなるアノード及びカソードを有するとともに、アルカリ金属塩の非水性溶液からなる電解液を有する1つ以上のセルからなる二次電池において、少なくともアノードは1つ以上のイオン交換樹脂層を有し、前記イオン交換樹脂層と前記ポリビロール層とは交互に積層されていることを特徴とする二次電池。

(2) 請求項1に記載の二次電池において、前記ポリビロール層及び前記イオン交換樹脂層は少なくとも単分子層の厚さを有することを特徴とする二次電池。

(3) 請求項1又は2に記載の二次電池において、少なくともアノードの集電体がNiスポンジからなることを特徴とする二次電池。

(4) 請求項1に記載の二次電池を製造する方法において、前記アノードを対極とともにアルカリ金属塩の非水性溶液中に浸漬し、前記アノード及び前記対極間に交互に正負のパルス電流を電極調整用電流として流すことを特徴とする方法。

(5) 請求項4に記載の方法において、前記電極調整用パルス電流の正負の大きさが異なることを特徴とする方法。

(6) 請求項5に記載の方法において、負のパルスが正のパルスより10%以上大きいことを特徴とする方法。

(7) 請求項6に記載の方法において、前記負のパルスは1~500mA/cm<sup>2</sup>g(ポリビロール)であり、前記正のパルスは前記負のパルスの約半分の大きさであることを特徴とする方法。

(8) 請求項4乃至7のいずれかに記載の方法において、前記負のパルスを前記正のパルスよりも長時間かけることを特徴とする方法。

(9) 請求項4乃至8のいずれかに記載の方法にお

いて、前記アノードの集電体は炭素からなり、前記イオン交換樹脂はパーフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換樹脂であり、前記電解液はLiClO<sub>4</sub>の極性有機溶媒溶液であることとを特徴とする方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は充電可能な二次電池に関し、特に共役導電性有機ポリマーからなる電極を有する二次電池、及びその製造方法に関する。

#### 〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

周知のとおり、電池はすべて少なくとも二つの電極、即ち負極（アノード）及び正極（カソード）を有する複数のセルからなり、各セルにおいて両極ともイオン導電性液体（電解液）中に浸漬されている。セルの放電中、電子はアノードから出て外部回路を流れ、セルのカソードにもどる。そのためカソードの正電荷はしだいに中和される。このプロセスは両極間が平衡状態に達するまで、すなわち、アノードに於ける電子放出物質及びカ

ソードに於ける電子受容物質が消費されるまで、又は化学反応により電極酸化された物質及び電極還元された物質が電解液中に存在することにより電極に反対のポテンシャルが生じるまで、続く。

例えばカドミウムアノードとニッケル酸化物カソードを有する典型的なニッケルーカドミウム二次電池において、カドミウムは溶解してカドミウムイオンCd<sup>2+</sup>となって、外部回路に電子を放出し、一方ニッケル酸化物（Ni<sup>IV</sup>）は流入する電子によりNi<sup>II</sup>に還元される。電解液（アルカリ水酸化物水溶液）中において、負の電荷は水酸基イオン（アニオン）によりカドミウム電極（アノード）の方に移動し、正のCd<sup>2+</sup>イオン（カチオン）はニッケル酸化物電極（カソード）の方に移動する。

充電において、逆の現象が起こる。即ちCd<sup>2+</sup>カチオンは電解液中を反対方向に移動して、カドミウム負極（この場合カソードと呼ぶ）において金属カドミウムに還元され、OH<sup>-</sup>アニオンはニッケル電極（この場合アノードと呼ぶ）に戻り、Ni<sup>II</sup>をNi<sup>IV</sup>に再酸化する。このようにNi/Cd二次電

池において、活物質は放電中に化学的に消費され、充電により再生される。即ち、カドミウム金属はカドミウムイオンの溶液から析出する。

ところで、カドミウムは非常に毒性が強く、望ましい物質ではないが、亜鉛におき換えると、上記充放電特性が劣化し、充放電サイクルの数が減少する。従って、良好な可逆性及び長寿命を得るために、活物質が周期的に消費再生されることのないポリマー電極を有する二次電池は魅力的である。

たとえば、炭素基材、ポリアセチレン又は他の共役導電性ポリマーの電極及びLiClO<sub>4</sub>のようなアルカリ金属塩の非水性溶液からなる電解液を有するセルにおいて、充電時に次の反応が起こる。正極から電子が放出され、外部回路を通って負極に達し、そこで電解液中のLi<sup>+</sup>カチオンと平衡に達する。即ち負極はドープされる。同時に正極中のホールはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンのドープにより中和される。放電中は、逆の反応が起こる。

有機導電性ポリマーの中では、ポリビロールは、

リサイクル寿命が長く且つ化学的又は電気化学的に製造するのが容易であるために、好ましい電極材料である。そのため、報告されている多くの二次電池系において、ポリビロールが使用されている。その多くは複合系であり、正極はポリビロールからなり、負極は、アルカリ金属、又は周期律表の第2族及び第3族の金属又はこれらの合金のような電気的に陽性な消耗性金属からなる（EP-A-199,175参照）。

以下に従来技術を簡単に説明する。例えば、特開昭60-225376号は、炭素繊維にポリビロール、ポリアセチレン又はポリチオフェンを被覆し、さらに必要に応じて金、銀、銅、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>などの導電性物質を被覆してなる正極を開示している。セルを製造するために、Al対極をLiClO<sub>4</sub>/アセトニトリル溶液中で使用する。充電時においては、負極上にリチウムが析出し、ポリビロールの正極はClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンでドープされる。このようにして2.5～3ボルトの開路電圧を有するセルが得られる（リチウムアノードはAg/AgCl参照電極より約

2～2.5 ボルト低い)。

特開昭62-170150号は、積層された電極対を有する蓄電池を開示している。電極自身は特開昭60-225376号のものと類似しており、ポリビロールの他に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレン等の導電性ポリマーを使用する旨を記載している。また電解質は、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{R}_x\text{NCLO}_4$ 、 $\text{R}_x\text{NPF}_6$ 、 $\text{R}_x\text{NBP}$ <sub>x</sub>(Rはアルキル基)等であり、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ベンゾニトリル、ニトロメタン、スルホラン及びこれらの混合物等の溶媒中に溶解して使用する。

正極は、カーボン織布片を $\text{LiBF}_4$ (2M)を含有する1～2Mのビロール／アセトニトリル溶液中に浸漬し、Al対極との間に1時間7mA/cm<sup>2</sup>の電流を流して電解することにより、製造される。これにより、カーボン織布上に数百ミクロンの厚さのポリビロール皮膜が形成される。

特開昭60-127663号は、白金、金、ニッケル、ステンレススチール、グラファイト、カーボン等の集電体上に被覆されたビロール及びチオフェン

又はこれらのアルキル誘導体からなるポリマーのブレンド又は共重合体の皮膜(1～1000μmの厚さ)からなるカソードを有する蓄電池を開示している。ポリマーの膜を集電体上に形成する方法は上記と同様であり、アルミニウム負極とリチウム塩の有機極性溶媒溶液からなる電解液を用いる。1～1000μmの厚さの導電性ポリマーの皮膜は0.1～10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度下で形成される。

特開昭61-163562号は、導電性ポリマーからなる正極と、充電によりカチオンがドープされる炭素材料からなる負極とを有する二次電池を開示している。このような炭素材料として、10<sup>-4</sup>S/cm以上の導電率を有するセルロース材質又はフェノール樹脂が使用されている。また正極物質はポリアニリン、ポリチエニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフラン、ポリビロール等であり、電解質は $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CNS}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等のアルカリ金属塩であり、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン(THF)、ア

ーブチロラクトン、ジオキサン、トリエチルホスフェート、トリエチルホスファイト、DMP、DMSO、ジクロロエタン、クロロベンゼン等の溶媒に溶解して使用する。実施例において、ポリアニリンを正極として使用するとともに、2.7mgのカーボン織布を用い、50μAの電流密度で12.5時間 $\text{LiClO}_4$ 、アプロピレンカーボネート溶液中においてドーピングを行っている。充電容量はポリアニリン当り98Ah/kg、カーボン当り233Ah/kg、及び両極当り70Ah/kgである。開路電圧は3.8Vであり、平均放電電圧は、50μAの放電電流下で3.2Vである。最終セル電圧は2Vで、50回の充放電サイクルの後、カーボン織布上に金属Liは付着していない。クーロン効率は86%である旨記載されている。

特開昭62-176046号は、正極及び負極のいずれか一方または両方が導電性ポリマー、とりわけポリビロールまたはポリチオフェンからなり、前記ポリマーは使用条件下で基体から分離しないよう、多孔質基体上に形成されていることを特徴とする二次電池を開示している。また、従来の技術の

欄において、両電極とも導電性ポリマーにより形成されている公知の二次電池がある旨が記載されている。

特開昭62-176046号に記載された多孔質基体は、Ni、Ni-Cr、Ni-Cu、Ni-Fe-Co、Fe-Cr、Cu、Fe、Pb、Cd、Au、Agなどの金属及び合金の海綿状体等である。開示の実施例においては、陰極はリチウムからなり、陽極は電解重合されたポリビロールからなる。 $\text{LiClO}_4$ のプロピレンカーボネート溶液において7mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で充電した後、28Ah/kgの容量が得られる旨報告されている。しかしながら、両電極ともポリビロールからなるセルに関する詳細な実施例は示されていない。

特開昭61-128478号は、導電性ポリマーとしてポリビロールからなる負極を製造する方法を開示している。この文献においてはまた、N型の導電物質を形成するためにポリチオフェンに四級アンモニウムイオンをドープすることが知られている旨の記載がある。しかしながらドーピングは十分ではない。また電解質としては、アセトニトリル、

DMP、プロピレンカーボネート、THF、ヘキサメチルフォスフォルアミドなどに溶解したトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩、 $\text{BF}_3\text{-}$ 及び $\text{PP}_2\text{O}_5\text{-}$ 等があげられる。電極の集電体はPtまたはカーボンファイバーにより形成することができる。実施例において、アセトニトリル中の0.2Mのビロール溶液（支持電解質として0.2MのBu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を使用）中において、電気化学的にポリビロールが形成されており、Pt板は負の対極として使用されている。したがって、得られたポリビロール電極は正に荷電されており、アニオンがドープされた材質からなる。このポリビロール電極はついでDMSO中の0.2MのEt<sub>3</sub>NClO<sub>4</sub>溶液に浸漬することにより、負に荷電され、1~10mAで1時間以上Pt対極との間で充電される。記載されたドーピング比はポリビロールを基準に計算して10モル%に達し、端子放電電圧はAg/AgCl対を基準として1.5Vである。

本発明者は上記実験の追試を試みたが、記載された結果は得られなかった。たとえば、充電量及

びドープ量は充分ではなく、且つ得られた正極は実用上の蓄電池に用いることができなかつた。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決すべく総意研究の結果、アノードの構造及びその製造条件を改善することにより良好な結果が得られることを発見し、本発明を完成した。

即ち、負極（アノード）において少なくとも1つのポリビロール層及び少なくとも1つのイオン交換樹脂層を交互に積層することが重要な構造上の特徴である。

なお正極を同じ構造にしてもよいが、必ずしも必須条件ではない。この理由は、イオン交換樹脂がアノードでバリアーを形成し、電解液中のアニオンにより自然とアンドープ、即ち放電されるのを防止し、そのために自己放電性が著しく軽減されているためであると考えられる。

#### 〔実施例〕

本発明を添付図面を参照して以下詳細に説明する。

第1図に示すセルは、電解液2及び電解液2に浸漬した2つの主電極3、4を含有する容器1からなる。電解液にはたとえばプロピレンカーボネートなどの極性有機溶媒に溶解したLiClO<sub>4</sub>などの支持塩の溶液を用い、電極3及び4は例えはNiスポンジ等の金属又はグラファイトのような集電体と、その上に形成されたポリビロール膜3a及び4aとからなる。電極3aはさらにイオン交換樹脂層3bを有する。イオン交換樹脂は例えはアンバーライト<sup>④</sup>又はナフィオン<sup>⑤</sup>のようなスルホネート基含有樹脂である。本実施例の場合、電極3は負極として使用し、電極4は正極として使用する。なお、電極4の集電体が電解質アニオンと内位添加化合物を形成することができる炭素またはグラファイトからなる場合、ポリビロール層4aを省略することができる。また本実施例において、ポリビロール層を有する電極4にさらにイオン交換樹脂層を設けてよい。

このセルはさらに参照電極5を有するが、これはいかなる公知の参照電極材からなるものでもよ

い。たとえば、リチウム塩溶液からなる電解液を用いる場合、リチウム箔からなる参照電極は、参照ボテンシャルとして使用しうるLi/Li<sup>+</sup>対を形成するので、好ましい。3つの電極3、4、5は電位計6に接続しており、電位計6により、電極3、4間の電圧並びにそれらと参照電極との間の電圧をそれぞれ連続的に制御及び記録する。また電流計7により、主電極3、4間を流れる電流（充電電流及び放電電流）を測定する。

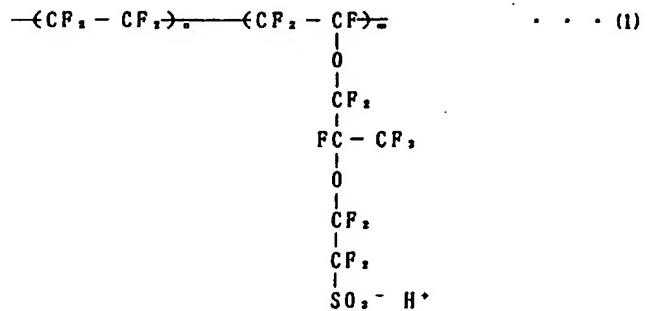
電極のポリビロールによる被覆は従来の方法により行うことができる。たとえば、化学的に調製したポリビロールをプレス又は塗布により機械的に被覆することができる。ポリビロールはまた、水性または非水性媒体中で第二鉄塩によりビロールモノマーを酸化したり、または電解酸化することにより、製造することができる。この典型的な方法は、Niスpongjiなどの金属またはカーボンからなる集電体を、ビロール及び電解質塩（例えはP-トルエンスルホネート（トシレート）又はメタニスルホネート（メシレート））の水性溶液に浸

渡し、白金のような不活性金属からなる対極に対して集電体の陽極酸化反応を行う方法である。これにより、正に荷電した(p)ポリビロールの層が集電体上に形成され、トシレートイオンのドーピングがなされる。

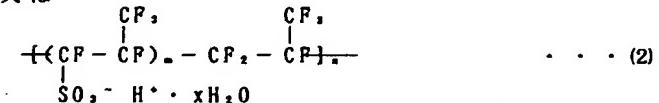
電極3はさらに、例えばイオン交換樹脂の溶液または懸濁液中に浸漬し、次いで乾燥することにより、イオン交換樹脂膜で被覆する。もちろん、イオン交換樹脂層の上にさらにポリビロール膜を形成し、続いてその上に新しいイオン交換樹脂膜を形成する工程を繰り返すことにより、積層構造にすることもできる。また、イオン交換樹脂の溶液または分散液中でポリビロールの電解析出反応を行うことにより、単分子層からなる層構造を得ることもできる。

本発明においてポリビロール皮膜と積層するイオン交換樹脂としてはカチオニン交換樹脂が好ましく、特にバーフルオロカーボンスルホン酸樹脂が好ましい。バーフルオロカーボンスルホン酸樹脂系カチオニン交換樹脂としては、アルドリッヂ社か

らナフィオン(Nafion)の商品名で市販されているものがある。このナフィオンの構造式は必ずしも明確にされていないが、例えばナフィオン117<sup>®</sup>は下記構造式により表されるものと推定される。



又は



ただし、(1)の出典は特開昭62-195855号であり、(2)の出典は「化学One Point 8 燃料電池」、共立出版株発行、第55~56頁である。

電極3をアノードとするために、まず電極3から正電荷を除去し、アニオニンをドープすることにより、アンドープし、ついで電子を再注入する。特開昭61-128478号に記載のように直流電流を調整電流として用いるのは、第2図に示すように正極製造用の調整電流として有効ではない。

第2図は、第1図のセルにおいて、負の電流( $1 \text{ mA/cm}^2$ )を約30分間電極3にかけながら、測定した参照電極に対する電位を示す。第2図において原点はカロメル電極の参照電位に相当する。初期電位はLi/Li<sup>+</sup>参照電極に対して5V以上高かった。アンドーピング(A)はスムーズに進行し、次いで電圧は急激に低下し、電位は次第にLi/Li<sup>+</sup>の電位より低いところまで低下した。約30分後、セルの放電を行い、負極は中性点(D)まで瞬間にどった。これによりクーロン効率が実質的に0であることがわかる。

しかしながら、電極調整を負のパルス及び正のパルスにより交互に行うと、すなわち充電電流及び放電電流を急速に切り換えると、電極は効率良

く負極に変化し(クーロン効率は0.1e/ビロールを超える)、優れた充放電サイクル性が得られる。第3図は、約 $1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度における、典型的な充放電サイクルを、Li/Li<sup>+</sup>参照電極に対する電圧により示す。第3図に示す曲線の左右対称性は極めて良好であり、この対称性は100サイクル以上において認められる。これにより、電極物質が極めて安定であることがわかる。これは、電解質中のアニオニンがアノードにおいて放電するのを防止するのに、イオン交換樹脂膜が有効であるためであると考えられる。

本発明において調整電流に関するパラメータは広範囲に変化し得る。

周波数に関しては、約0.1~100Hzの範囲が好ましいが、必要に応じこれ以上の周波数とともにできる。

平均電流は5~500mA/cm<sup>2</sup>・gの範囲が好ましいが、電極構造、活物質層の厚さ及び皮膜構造などにより、これ以上の電流を流すこともできる。

負のパルスは正のパルスより少なくとも10%大

きいことが好ましいが、両者の比の上限は3乃至4倍までである。負のパルスと正のパルスとの差異は必ずしも大きさだけに限られず、時間を変えることもできる。たとえば、負のパルスと正のパルスが同じ大きさでも、負のパルスを正のパルスより10%長くすれば、同様な結果が得られる。このパルス分布は通常の回路手段により適宜行うことができる。

電解質の溶媒、支持塩、電極集電体等については、従来のものを適宜使用することができる。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

約10万本のグラファイト繊維のストランドからなる電極（仏国ジェネビリア製“SEROFIM”、大きさ $30\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、厚さ $2\text{mm}$ ）にステンレススチール製のリードワイヤーを接続し、0.5モル/ℓのナトリウムトシレートを含有する1Mのビロールの水溶液に浸漬した。なお、リードワイヤーは電解質から保護した。またPt、Ni、Cu等のような他

の導電物質をリードワイヤーとして使うこともできる。

対極として $40\text{mm} \times 10\text{mm}$ の白金板を用い、10mA/cm<sup>2</sup>の正電流を1時間カーボン電極にかけ、トシレートイオンがドープした約20mgのポリビロールを析出させた（電流吸率は約2g/Ahr）。このように正にドープした電極は乾燥状態で長期間貯蔵することができる。

上記ポリビロール被覆電極をまたナフィオン®の50重量%溶液または懸濁液に浸漬することにより、ナフィオン®の層を被覆し、ついで大気中で乾燥した。これによりポリビロール膜の上に約50μmの厚さのイオン交換樹脂層が形成された。この皮膜形成処理は数回繰返すことができ、且つ積層の順序は逆にすることもできる。またナフィオン®以外のイオン交換樹脂も適宜使用することができる。

上記方法によりナフィオン®及びポリビロールを被覆した電極、及びナフィオン®を被覆していないもう一つのポリビロール被覆電極を用いて、

第1図に示す構造のセルを作成した。電解液は、LiClO<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液であった。電極調整用に、Li/Li<sup>+</sup>参照電位とほぼ等しい電圧(H/H<sup>+</sup>)の標準ボテンシャルに関して約-2Vに相当する。)になるまで1mAの負のパルス及び0.5mAの正のパルスを、50Hzの周波数で交互にかけた。

ついで、電圧計6を通してセルの放電を行い、第3図に示す電圧-電流曲線を得た。その後電極特性を大幅に低下することなく、充放電サイクル（直流のみ）を150回以上行うことができた。0.03V~2Vの範囲で、0.6Cを超える初期電荷を、5Cを超える大きさまで確実に大きくすることができます。

#### 実施例2

微細なNiメッシュ片を円形に切り取って、集電体を作成した。化学的に生成したポリビロール（トシレートをドープ）10mgを15tの圧力でこのメッシュにプレスした。ニッケルワイヤーをリード線として用い、メッシュの上段に溶接した。この

電極をナフィオン®溶液（実施例1と同じ）に浸漬し乾燥することにより、ナフィオン®皮膜を形成した。乾燥後、実施例1と同様の電解液及び対極を用いて、この電極を第1図と同様に配置し、セルを完成した。本実施例においても、対極はナフィオン®被覆電極よりも大きくした。

電解液としては80%のプロピレンカーボネート及び20%のエチレンカーボネートの混合液に溶解した1MのLiClO<sub>4</sub>を用いた。電極調整用に100パルスの交互電流（0.5mAの負のパルス及び0.3mAの正のパルス）をかけた。アノードとしてテストした電極のボテンシャルをパルスの間中測定した。ボテンシャルは負の方向に最初は徐々に、次いで急激に変化し、負側のボテンシャルは最終的に、Li/Li<sup>+</sup>ボテンシャル付近まで達した。

電極調整後、充放電サイクルにおいて、ポリビロール皮膜及びナフィオン®皮膜を有する負の電極は活物質1gあたり15C乃至80Cを超える放電容量を示し、Li/Li<sup>+</sup>を基準として0.01V乃至1.8Vの範囲にわたって多数の充放電サイクルが可

能であった。テストを約40サイクル行ったが、フ  
ァラデー効率は90~96%であった。

## (発明の効果)

以上詳述した通り、本発明の二次電池において  
は、少なくともアノードにポリビロール皮膜及び  
イオン交換樹脂皮膜を積層しているので、充放電  
サイクル特性が著しく向上している。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の二次電池用セルを示す概略図  
であり、

第2図はポリビロール被覆電極に負の直流電流  
をかけたときのボテンシャルの変化を示すグラフ  
であり、

第3図は本発明の方法によりポリビロールを被  
覆した負極の充放電サイクルを示すグラフである。

3b : イオン交換樹脂層

5 : 参照電極

6 : 電位計

7 : 電流計

出願人 本田技研工業株式会社

代理人 弁理士 高石 橋馬

- 1 : セル
- 2 : 電解液
- 3, 4 : 電極
- 3a, 4a : ポリビロール

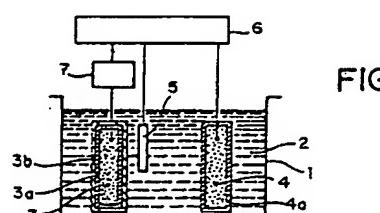


FIG.1

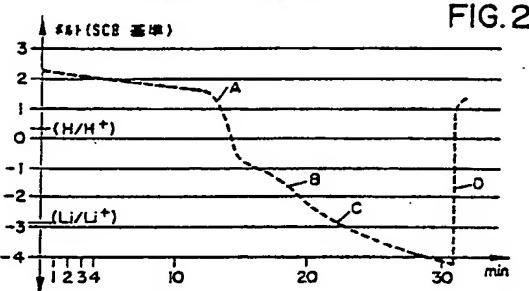


FIG.2

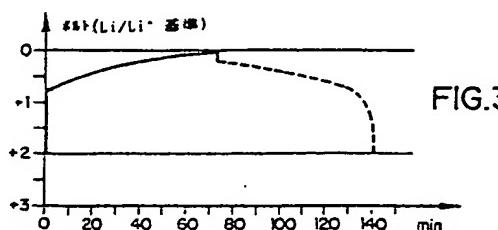


FIG.3